

## Platinum-coated oxide ceramic object production

**Publication number:** DE19651851

**Publication date:** 1998-08-27

**Inventor:** PONIATOWSKI MANFRED DR (DE); LUTZ KLAUS DR (DE); FALLHEIER INGE (DE)

**Applicant:** DEGUSSA (DE)

**Classification:**

- **International:** **C04B41/51; C04B41/88; C04B41/45; C04B41/88;**  
(IPC1-7): C04B41/88

- **European:** C04B41/51H; C04B41/88

**Application number:** DE19961051851 19961213

**Priority number(s):** DE19961051851 19961213

**Report a data error here**

### Abstract of DE19651851

Production of a platinum- or platinum alloy-coated oxide ceramic object, especially for use in glass melts, involves firing of an organic paste containing platinum particles which initially have a mean particle size (D50) of  $\leq 10 \mu$  and which have been converted into flakes by cold working with a deformation ratio  $\phi$  of  $\geq 2.5$ , where  $\phi = \ln \text{initial thickness} / \ln \text{final thickness}$ . Firing is carried out in an oxidising atmosphere according to a continuous temperature-time programme, in which the heating rate is 7-15 deg C/min. between the drying temperature and the start of powder sintering and is 1-4 deg C/min. between the start of sintering and the sintering temperature of 1400-1600 deg C.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



Europäisches  
Patentamt  
European Patent  
Office  
Office européen des  
brevets

Description of DE19651851

Print

Copy

Contact Us

Close

## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

The invention concerns a procedure for the production of with platinum or platinum alloys coated oxide-ceramic articles, in particular for application in Glasschmelzen, by burning a paste, which contains platinum particles and organic bonding agents.

Platinum and platinum alloys are often used in places, which are exposed to high temperatures and corrosive atmospheres.

The successful employment of platinum for pots and construction parts in the glass and semiconductor industry is based on the fact that platinum is the by far thermodynamically steadiest material in the contact with most diverse melted ceramic(s) and glass materials. This is of greatest importance for the production of highly pure and homogeneous optical glasses, at those increasingly need z. B. for flat screens, TV picture tubes, PC monitors and glass fibers exists.

Because of the high work temperatures in glass fusion mechanisms - these can rise to over 1500 DEG C - to have all construction materials additionally to the good oxidation and corrosion resistance sufficient warm strengtheningnesses, high creep strength and small creep rates to have.

The conventional ceramic furnace building materials fulfill the firmness requirements, however all by to them the chemically used Glasschmelzen are more or less attacked. Both a pollution of the melts causes by corrosion products and a reduction of the life span and accuracy to size of the ceramic bloom and shaping aggregates.

Platinum materials, in particular the so-called dispersion-hardened FKS materials, offer here crucial advantages. The most important are mentioned in the following:

- no impurities of the Glasschmelzen by admission of foreign matter;
- the homogeneity of the Glasschmelze remains;
- a process-fair viscosity of the Glasschmelze becomes by larger liberty with the choice of the work temperature (to approx. 1650 DEG C) possible;
- the furnace linings are protected from erosion by aggressive Glasschmelze;
- a precise shaping and constant quantity defaults for the processing are reached by the high dimensional accuracy of the platinum shaped parts;
- a continuous production over several months is obtained by the high service life of the platinum devices.

Here frequently coats of ceramic construction units with thin Platinblech (0.3-0.6 mm) are used. One separates in this way the functional tasks of ?firmness? (by the kerma IC substrate one supplies) from the ?keeping clean of the melt? (guaranteed by the platinum casing) and optimizes so the platinum employment.

This solution does not leave itself with complicates to formed bases (spiral agitators, discharge nozzles, balls) always simply to realize. In addition mechanical stability (also when the production and assembling) requires minimum sheet metal thicknesses the service lives demanded from 0,3 to 0.6 mm, around (z. B. To hold out 1 year) of a glass furnace. This is however expensive.

- ▲ From the DE-OS 20 07 056 a procedure for the Aufsprühen of platinum and platinum alloys for the coating of ceramic(s) is well-known by means of a plasma flame. Become platinum powders from 20 to 44  $\mu\text{m}$  particle size in a hot plasma flame made of argon and/or. Nitrogen with hydrogen melted and with high speed on the ceramic document sprayed. One first still develops with pores afflicted platinum layer, which is consolidated afterwards by a thermal or mechanical subsequent treatment. Layer thicknesses are to be realized in such a way of more than 100  $\mu\text{m}$ , which resist the direct contact with Glasschmelzen in the long-term employment at temperatures to 1450 DEG C.

Also in the EP-PS 0,559,330 with platinum coated oxide-ceramic articles are described for application in the glass industry, whereby platinum in a layer thickness is applied from 150 to 350  $\mu\text{m}$  by flame spraying and consolidated by thermal or mechanical subsequent treatment on the outside surface.

The flaming spraying procedures have the disadvantage that the ceramic molded articles are mechanically relatively strongly loaded when applying the platinum layer and for the sealing of the layers further treatment steps are necessary.

- From the ?Research Disclosure January. 1993, number 345100 " of Derwent information Ltd. a procedure for the production of devices is well-known for the glass industry, with which pastes, which contain platinum powders and organic bonding agents, at temperatures from 1200 to 1400 DEG C in a reducing atmosphere with the condition log (PH2/PH2O) is burned out = 4-6 on ceramic(s). An PtAl intermediate layer is to be formed, which increases the adhesive strength of the platinum layer on the ceramic(s) document. In this way platinum layer thicknesses are manufactured from 30 to 50  $\mu\text{m}$ . Layer strengths within this range are not sufficient however according to experience against the mechanical, thermochemical and abrasiven loads of agitators, discharge nozzles, protective pipes and other construction units, arising in a rough glass fusion enterprise.

It was therefore task of the available invention, a procedure for the production of with platinum or platinum alloys coated oxide-ceramic articles to develop in particular for application in Glasschmelzen by burning a paste, which contains platinum particles and organic bonding agents, whereby layers should be separated from 50 to 300  $\mu\text{m}$  thickness well responsible and with smoother, more closely surface, without a thermal or mechanical rework is necessary.

- This task is < according to invention thereby solved that a platinum powder is used, a middle output particle size the D50;  $\neq$  10  $\mu\text{m}$  exhibits and in deformation at low temperatures with a shaping degree  $\phi > 2,25$  into panels is converted, whereby  $\phi = \text{LN initial thickness then/final thickness S1}$  is defined, and burning in an oxidizing atmosphere with a continuous temperature time program takes place, with which the heat-up speed between drying temperature and the beginning of sinter of the powder amounts to 7-15 DEG C/min and the heat-up speed between the beginning of sinter and the Sintertemperatur of 1400 to 1600 DEG c1 to 4 DEG C/min.

Preferably the shaping degree amounts to  $\phi$  more than 2.7 with a panel thickness of  $\leq 0.2 \mu\text{m}$ .

The temperature, at which the platinum powder of the paste begins to sinter, depends on the mode of production of the powders. It normally lies between 600 and 1300 DEG C and must be determined before.

That mechanically strongly work-hardened powders is applied as suspension in an organic bonding agent, for example acrylate resins or cellulose derivatives in alcohols or Glycolester, as paste on the oxide-ceramic article, for example from alumina, zirconium oxide, aluminium silicate or zirconium silicate and burned in a controlled temperature time program at air continuously without interruption.

Platinum can contain up to several per cent rhodium or iridium or other metals.

It was surprisingly shown that with a in such a way accomplished fuel cycle with appropriate work-hardened powders close and well responsible platinum layers of up to approx. 100  $\mu\text{m}$  in a cycle to be reached, without the education of an detention-obtaining inter-metallic intermediate layer would be necessary. Also no mechanical Nachverdichtung is, z. B. by shot-peening necessarily. The layers are relatively smooth, the measured blank values lie  $\leq 15 \mu\text{m}$ .

Layer thicknesses were produced by repetition of the order and fuel cycles by up to altogether 300  $\mu\text{m}$ , those equally close and well responsible are and itself in test in corroding, z. B. as platinum-coated  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Thermoelementschutzrohr, outstanding work.

The cold shaping of the assigned platinum powders knows z. B. by treatment in ball mills, Schwingkugelmöhlen and Attritoren to be reached. Panels with usually thicknesses of  $< 0.2 \mu\text{m}$  develop on use of suitable parting agents;  $\leq 0.2 \mu\text{m}$ . With untreated powders, whose particle diameter is similar, only unsatisfactory and porous layers are reached (Porenvolumen to approx. 15 volume. - %). Also an interruption of the sinter process z. B. with 800-1200 DEG C and following treatment with 1400-1600 DEG C higher Restporositäten causes.

One reaches density layers only with the powder parameters according to invention (particle size, shaping degree) and the heat-up speed according to invention.

Undeformed or only small deformed fine powders do not result in a detention-firm platinum layer, relatively rough Verdüsungspulver leave themselves on internal despite substantial deformation at low temperatures not to well responsible layers (see table).

This goal is achieved only if the output powder - independent of the manufacture technology - with a middle grain size D50 of  $\leq 10 \mu\text{m}$  ( $>$  according to a specific surface of;  $\leq 0.02 \text{ m}^2/\text{g}$ ) by a cold shaping  $\phi > 2.5$  (SIMILAR 92%) to panels one modifies.

As order possibility for the platinhaltige suspension different well-known techniques, like a dipping, are applicable syringe and brushes. The procedure according to invention is suitable accordingly both for the coating of small and geometrical complex parts, and for larger surfaces.

Locally, there the technical expenditure can be accomplished is small and is suitable therefore also for remachining and partial repairs after appropriate preparation of the substrate.

The following examples are to describe now the invention more near:

1. A thermocouple protective pipe from  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with the dimensions 500x7/6 mm of  $\phi$  was degreased and dried first with acetone in the ultrasonic bath. The application of the platinum preparation with a powder of the sort A3 (see table) took place via dipping 400 mm of the protective pipe length into the suspension, which was adjusted to a viscosity by 420-480 m Pas. The pipe was provided after drying with 110 DEG C/15 min equally with two further Pt-layers. Subsequently, the penetration took place in a chamber furnace under air with 1600 DEG C after the following temperature time program:

Heat with 10 DEG C/min up to the beginning of sinter with 620 DEG C, from this temperature to 1600 DEG C with 2 DEG C/min and 1 h preservation time with 1600 DEG C.

After the penetration the obtained layer became (approx. 60-80  $\mu\text{m}$ ) by three further layers Pt-preparation strengthens and again with 1600 DEG C burned. In such a way obtained layer thickness amounted to approx. 150  $\mu\text{m}$ . Subsequently, a corrosion test was accomplished in liquid boron silicate with 1300 DEG C. The glass was still clear after 500 h continuous use (no creation of cloudy stains by  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), which refers to a high tightness of the platinum layer.

2. In similar way as in example 1 a ceramic coil from  $\text{ZrO}_2$  was coated. Over also the circulating grooves of approx. 1 mm broad and depth well to coat, the platinum preparation with the help of a spray gun was laid on. The nozzle bore of the pistol amounted to 0.3 mm. In this case a preparation with the powder places A3 (see table) was likewise used. After three applied Pt-layers platinum was burned with 1400 DEG C, in order to obtain a Ansinterung. After the drying process the part was heated thereby with 10 DEG C/min on 620 DEG C, then with 2 DEG C/min to 1400 DEG C. After laying on three further layers the conclusion fire took place again with 1600 DEG C under air after the program as described for example 1. Metallographic investigations show an optically close and well covering platinum layer also here.

3. A conical discharge ring was coated by 300 mm in diameter (opening 55 mm of  $\phi$ ) made of aluminium silicate with Pt. For the production of the platinum preparation a Verdüsungspulver C2 (see table), given subsequent treatment in the Attritor, was used here. The order took place as in the example 1, only the burning temperature must be degraded, since ceramic(s) can be used only to 1580 DEG C. The fuel cycle after drying the layers, like in example 1 ran as follows: Heat on 1300 DEG C with 10 DEG C/min, then reduction of the heating rate to 1450 DEG C to 2 DEG C/min. In order to get the Pt-layer at this temperature closely, however one Sinterdauer was needed by 24 h.

In the table the characteristic values of the used powders and the characteristics of the platinum layers manufactured thereby are specified. EM19.1

Means:

Production: CH = chemical precipitation

IGV = Inertgasverdüsung

SK5 = 5 h subsequent treatment in Schwingkugelmühle

SK50 = 50 h subsequent treatment in Schwingkugelmühle

A16 = 16 h subsequent treatment in the Attritor

A50 = 50 h subsequent treatment in the Attritor

Particle size: D50 of middle ball diameters; with the Nachverformen the particles are flattened, indicated in this case by REM determined middle diameters and the thickness S.

spec. Surface: determined according to PRAY

Strain  $\phi$ : LN D50/S (= LN So/S1)

Sinter data: first determines by Dilatometrie of Pulverpresslingen

Layer adhesion: Peeling attempt

Layer thickness: Regulation by metallographic cross section.

All attempts, with which the strain was  $\phi$  at the platinum powders below 2,5, resulted in porous layers, which in addition bad adhesive strengths (-) exhibited. Also the powders D1 and D2 did not result in adherent layers, since the output particle size D50 was with 25  $\mu\text{m}$ .





Europäisches  
Patentamt  
European Patent  
Office  
Office européen des  
brevets

**Claims of DE19651851****Print****Copy****Contact Us****Close**

## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

1. Procedure for the production of marked by platinum or platinum alloys coated oxide-ceramic articles, in particular for application in Glasschmelzen, by burning a paste, which contains platinum particles and organic bonding agents, thereby that a platinum powder is used, a middle output particle size the  $D_{50} \leq 10 \mu\text{m}$  exhibits and in deformation at low temperatures with a shaping degree  $\phi \geq 2.5$  into panels is converted, whereby  $\phi = \ln \text{initial thickness then/final thickness } S_1$  is defined, and burning in an oxidizing atmosphere with a continuous temperature time program takes place, with which the heat-up speed between drying temperature and the beginning of sinter of the powder amounts to 7 to 15 DEG C/min and the heat-up speed between the beginning of sinter and the Sintertemperatur of 1400 to 1600 DEG c1 to 4 DEG C/min.

2. Procedure according to requirement 1, by the fact characterized that the shaping degree  $\phi$  more largely than 2.7 with a panel thickness of;  $\geq 0.2 \mu\text{m}$  amounts to.

▲ top



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 196 51 851 C 1

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>.  
C 04 B 41/88

⑰ Aktenzeichen: 196 51 851.2-45  
⑱ Anmeldetag: 13. 12. 96  
④③ Offenlegungstag: -  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 27. 8. 98

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:  
Degussa AG, 60311 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:  
Poniatowski, Manfred, Dr., 63486 Bruchköbel, DE;  
Lutz, Klaus, Dr., 63517 Rodenbach, DE; Fallheier,  
Inge, 63584 Gründau, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

DE 30 27 473 C2  
DE 25 54 997 A1  
DE-OS 20 07 056  
EP 05 59 330 A1

⑤④ Verfahren zur Herstellung von mit Platin beschichteten oxidkeramischen Gegenständen

⑤⑦ Insbesondere in der Glasindustrie werden mit Platin beschichtete oxidkeramische Teile benötigt, bei denen die Platinschichten dicht und festhaftend sein müssen. Solche Schichten erreicht man, wenn Einbrennpasten benutzt werden, deren Platinpulver eine mittlere Ausgangsteilchengröße von  $\leq 10 \mu\text{m}$  aufweisen und durch Kaltverformung mit einem Umformungsgrad von  $\phi \geq 2,5$  in Plättchen umgewandelt werden, und das Einbrennen in oxidierender Atmosphäre nach einem kontinuierlichen Temperatur-Zeit-Programm erfolgt.

DE 196 51 851 C 1

DE 196 51 851 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit Platin oder Platinlegierungen beschichteten oxidkeramischen Gegenständen, insbesondere zur Anwendung in Glasschmelzen, durch Einbrennen einer Paste, die Platinteilchen und organische Bindemittel enthält.

Platin und Platinlegierungen werden oft an Stellen eingesetzt, die hohen Temperaturen und korrosiven Atmosphären ausgesetzt sind.

Der erfolgreiche Einsatz von Platin für Schmelztiegel und Konstruktionsteile in der Glas- und Halbleiterindustrie beruht darauf, daß Platin der bei weitem thermodynamisch beständigste Werkstoff im Kontakt mit verschiedensten geschmolzenen Keramik- und Glasmaterialien ist. Dies ist von größter Bedeutung für die Herstellung hochreiner und homogener optischer Gläser, an denen zunehmender Bedarf z. B. für Flachbildschirme, Fernsehrohren, PC-Monitore und Glasfasern besteht.

Wegen der hohen Arbeitstemperaturen in Glasschmelzeinrichtungen – diese können auf über 1500°C steigen – müssen alle Konstruktionswerkstoffe zusätzlich zur guten Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit über ausreichende Warmfestigkeiten, hohe Zeitstandfestigkeiten und geringe Kriechraten verfügen.

Die konventionellen keramischen Ofenbau-Werkstoffe erfüllen die Festigkeitsanforderungen, werden jedoch alle mehr oder weniger von den ihnen chemisch verwandten Glasschmelzen angegriffen. Das bewirkt sowohl eine Verunreinigung der Schmelzen durch Korrosionsprodukte als auch eine Herabsetzung der Lebensdauer und Maßhaltigkeit der keramischen Schmelz- und Formgebungsaggregate.

Platinwerkstoffe, insbesondere die sogenannten dispersionsgehärteten FKS-Werkstoffe, bieten hier entscheidende Vorteile. Die wichtigsten sind im folgenden genannt:

- keine Verunreinigungen der Glasschmelzen durch Aufnahme von Fremdstoffen;
- die Homogenität der Glasschmelze bleibt erhalten;
- eine verarbeitungsgerechte Viskosität der Glasschmelze wird durch größere Freiheit bei der Wahl der Arbeitstemperatur (bis ca. 1650°C) möglich;
- die Ofenauskleidungen sind gegen Abtrag durch aggressive Glasschmelze geschützt;
- eine präzise Formgebung und konstante Mengenvorgaben für die Verarbeitung wird durch die hohe Maßgenauigkeit der Platin-Formteile erreicht;
- eine kontinuierliche Produktion über mehrere Monate wird durch die hohe Standzeit der Platingeräte erzielt.

Hierbei werden häufig Umkleidungen keramischer Bauteile mit dünnem Platinblech (0,3–0,6 mm) eingesetzt. Man trennt auf diese Weise die funktionellen Aufgaben "Festigkeit" (wird vom Kermaik-Substrat geliefert) von der "Reinhaltung der Schmelze" (sichergestellt durch die Platin-Umhüllung) und optimiert so den Platineinsatz.

Diese Lösung läßt sich bei kompliziert geformten Grundkörpern (Spiralrührern, Auslaufdüsen, Kugeln) nicht immer einfach realisieren. Außerdem erfordert die mechanische Stabilität (auch bei der Herstellung und Montage) Mindestblechdicken von 0,3 bis 0,6 mm, um die geforderten Standzeiten (z. B. 1 Jahr) eines Glasschmelzofens durchzuhalten. Dies ist aber teuer.

Aus der DE-OS 20 07 056 ist ein Verfahren zum Aufsprühen von Platin und Platinlegierungen zur Beschichtung von Keramik mittels einer Plasmaflamme bekannt. Dabei werden Platinpulver von 20 bis 44 µm Teilchengröße in einer heißen Plasmaflamme aus Argon bzw. Stickstoff mit Wasserstoff aufgeschmolzen und mit hoher Geschwindigkeit auf die keramische Unterlage gesprüht. Dabei entsteht eine zunächst noch mit Poren behaftete Platinschicht, die anschließend durch eine thermische oder mechanische Nachbehandlung verdichtet wird. Es sollen so Schichtdicken von mehr als 100 µm realisiert werden, die dem direkten Kontakt mit Glasschmelzen im Langzeiteinsatz bei Temperaturen bis 1450°C widerstehen.

Auch in der EP-PS 0 559 330 werden mit Platin beschichtete oxidkeramische Gegenstände zur Anwendung in der Glasindustrie beschrieben, wobei das Platin in einer Schichtdicke von 150 bis 350 µm durch Flammgespritzten aufgebracht und durch thermische oder mechanische Nachbehandlung auf der äußeren Oberfläche verdichtet wird.

Die Flammgespritzverfahren haben den Nachteil, daß die keramischen Formkörper beim Aufbringen der Platinschicht mechanisch relativ stark belastet werden und zum Nachverdichten der Schichten weitere Behandlungsschritte erforderlich sind.

Aus der "Research Disclosure Jan. 1993, Ziffer 345100" von Derwent Information Ltd. ist ein Verfahren zur Herstellung von Geräten für die Glasindustrie bekannt, bei dem Pasten, die Platinpulver und organische Bindemittel enthalten, bei Temperaturen von 1200 bis 1400°C in einer reduzierenden Atmosphäre mit der Bedingung  $\log(PH_2/PH_2O) = 4-6$  auf die Keramik aufgebrannt wird. Dabei soll sich eine PtAl-Zwischenschicht ausbilden, die die Haftfestigkeit der Platinschicht auf der Keramikunterlage erhöht. Auf diese Weise werden Platinschichtdicken von 30 bis 50 µm hergestellt. Schichtstärken in diesem Bereich sind jedoch erfahrungsgemäß gegen die in einem rauen Glasschmelzbetrieb auftretenden mechanischen, thermochemischen und abrasiven Belastungen von Rührern, Auslaufdüsen, Schutzrohren und anderen Bauteilen nicht ausreichend.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von mit Platin oder Platinlegierungen beschichteten oxidkeramischen Gegenständen, insbesondere zur Anwendung in Glasschmelzen zu entwickeln, durch Einbrennen einer Paste, die Platinteilchen und organische Bindemittel enthält, wobei Schichten von 50 bis 300 µm Dicke gut haftend und mit glatter, dichter Oberfläche abgeschieden werden sollten, ohne daß eine thermische oder mechanische Nachbearbeitung notwendig ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Platinpulver verwendet wird, das eine mittlere Ausgangsteilchengröße  $D_{50} \leq 10 \mu m$  aufweist und durch Kaltverformung mit einem Umformungsgrad  $\phi > 2,25$  in Plättchen umgewandelt wird, wobei  $\phi = \ln \text{Anfangsdicke } S_0 / \text{Enddicke } S_1$  definiert ist, und das Einbrennen in einer oxidierenden Atmosphäre mit einem kontinuierlichen Temperatur-Zeit-Programm erfolgt, bei dem die Aufheizgeschwindigkeit zwi-

schen Trocknungstemperatur und dem Sinterbeginn des Pulvers 7–15°C/min und die Aufheizgeschwindigkeit zwischen dem Sinterbeginn und der Sintertemperatur von 1400 bis 1600°C 1 bis 4°C/min beträgt.

Vorzugsweise beträgt der Umformungsgrad  $\phi$  mehr als 2,7 bei einer Plättchendicke von  $\leq 0,2 \mu\text{m}$ .

Die Temperatur, bei der das Platinpulver der Paste zu sintern beginnt, ist abhängig von der Herstellungsweise der Pulver. Sie liegt normalerweise zwischen 600 und 1300°C und muß vorher bestimmt werden.

Das mechanisch stark kaltverformte Pulver wird als Suspension in einem organischen Bindemittel, beispielsweise Acrylharz oder Cellulosederivate in Alkoholen oder Glycolster, als Paste auf dem oxidkeramischen Gegenstand, beispielsweise aus Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Aluminiumsilikat oder Zirkoniumsilikat aufgebracht und in einem kontrollierten Temperatur-Zeit-Programm an Luft kontinuierlich ohne Unterbrechung eingebrannt.

Das Platin kann bis zu mehrere Prozent Rhodium oder Iridium oder andere Metalle enthalten.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß bei einem so durchgeführten Brennzyklus mit entsprechenden kaltverformten Pulvern dichte und gut haftende Platinschichten von bis zu ca. 100  $\mu\text{m}$  in einem Zyklus erreicht werden, ohne daß die Bildung einer haftvermittelnden intermetallischen Zwischenschicht erforderlich wäre. Auch ist keine mechanische Nachverdichtung, z. B. durch Kugelstrahlen erforderlich. Die Schichten sind relativ glatt, die gemessenen  $R_f$ -Werte liegen  $\leq 15 \mu\text{m}$ .

Durch Wiederholung der Auftrags- und Brennzyklen wurden Schichtdicken von bis zu insgesamt 300  $\mu\text{m}$  erzeugt, die gleichermaßen dicht und gut haftend sind und sich in Testeinsätzen, z. B. als platinbeschichtetes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Thermoelementschutzrohr, hervorragend bewähren.

Die Kaltumformung der eingesetzten Platinpulver kann z. B. durch Behandlung in Kugelmøhlen, Schwingkugelmøhlen und Attritoren erreicht werden. Dabei entstehen bei Verwendung geeigneter Trennmittel Plättchen mit in der Regel Dicken von  $\leq 0,2 \mu\text{m}$ . Mit unbehandelten Pulvern, deren Teilchendurchmesser ähnlich sind, werden nur unbefriedigende und poröse Schichten erreicht (Porenvolumen bis ca. 15 Vol.-%). Auch eine Unterbrechung des Sinterprozesses z. B. bei 800–1200°C und anschließender Behandlung bei 1400–1600°C verursacht höhere Restporositäten.

Dichte Schichten erreicht man nur mit den erfindungsgemäßen Pulverparametern (Teilchengröße, Umformungsgrad) und der erfindungsgemäßen Aufheizgeschwindigkeit.

Unverformte oder nur gering verformte feine Pulver ergeben keine haftfeste Platinschicht, relativ grobe Verdüsungspulver lassen sich trotz erheblicher Kaltverformung nicht zu gut haftenden Schichten aufsintern (siehe Tabelle).

Dieses Ziel wird nur erreicht, wenn das Ausgangspulver – unabhängig von der Herstelltechnik – mit einer mittleren Korngröße  $D_{50}$  von  $\leq 10 \mu\text{m}$  (entsprechend einer spezifischen Oberfläche von  $\geq 0,02 \text{ m}^2/\text{g}$ ) durch eine Kaltumformung  $\phi \geq 2,5$  ( $\sim 92\%$ ) zu Plättchen modifiziert wird.

Als Auftragsmöglichkeit für die platinhaltige Suspension kommen verschiedene bekannte Techniken, wie das Tauchen, Spritzen und Pinseln in Frage. Demgemäß ist das erfindungsgemäße Verfahren sowohl für die Beschichtung von kleinen und geometrischen komplexen Teilen, als auch für größere Flächen geeignet.

Es kann vor Ort durchgeführt werden, da der technische Aufwand gering ist und eignet sich daher auch für Nacharbeiten und partielle Reparaturen nach entsprechender Vorbereitung des Substrates.

Folgende Beispiele sollen nun die Erfindung näher erläutern:

1. Ein Thermoelementschutzrohr aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit den Abmessungen 500x7/6 mm  $\varnothing$  wurde zunächst mit Aceton im Ultraschallbad entfettet und getrocknet. Die Auftragung des Platinpräparates mit einem Pulver der Sorte A3 (siehe Tabelle) erfolgte durch Tauchen von 400 mm der Schutzrohrlänge in die Suspension, die auf eine Viskosität von 420–480 mPas eingestellt war. Das Rohr wurde nach dem Trocknen bei 110°C/15 min gleichermaßen mit zwei weiteren Pt-Schichten versehen. Anschließend erfolgte der Einbrand in einem Kammerofen unter Luft bei 1600°C nach folgendem Temperatur-Zeit-Programm:

Aufheizen mit 10°C/min bis zum Sinterbeginn bei 620°C, von dieser Temperatur an bis 1600°C mit 2°C/min und 1 h Haltezeit bei 1600°C.

Nach dem Einbrand wurde die erzielte Schicht (ca. 60–80  $\mu\text{m}$ ) durch drei weitere Schichten Pt-Präparat verstärkt und abermals bei 1600°C eingebrannt. Die so erzielte Schichtdicke betrug ca. 150  $\mu\text{m}$ . Anschließend wurde ein Korrosionstest in flüssigem Borsilikat bei 1300°C durchgeführt. Das Glas war nach 500 h Dauereinsatz immer noch klar (keine Schlierenbildung durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), was auf eine hohe Dichtigkeit der Platinschicht hinweist.

2. In ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 wurde eine keramische Spule aus  $\text{ZrO}_2$  beschichtet. Um auch die umlaufenden Rillen von ca. 1 mm Breite und Tiefe gut zu beschichten, wurde das Platinpräparat mit Hilfe einer Sprühpistole aufgetragen. Die Düsenbohrung der Pistole betrug 0,3 mm. In diesem Fall wurde ebenfalls ein Präparat mit der Pulversorte A3 (siehe Tabelle) verwendet. Nach drei aufgetragenen Pt-Schichten wurde das Platin bei 1400°C eingebrannt, um eine Ansinterung zu erzielen. Nach der Trocknung wurde das Teil dabei mit 10°C/min auf 620°C aufgeheizt, dann mit 2°C/min bis 1400°C. Nach dem Auftragen von drei weiteren Schichten erfolgte der Schlußbrand wieder bei 1600°C unter Luft nach dem Programm wie für Beispiel 1 beschrieben. Auch hier zeigen metallographische Untersuchungen eine optisch dichte und gut deckende Platinschicht.

3. Es wurde ein konischer Auslauffring von 300 mm Durchmesser (Auslaufföffnung 55 mm  $\varnothing$ ) aus Aluminiumsilikat mit Pt beschichtet. Zur Herstellung des Platinpräparates wurde hier ein im Attritor nachbehandeltes Verdüsungspulver C2 (siehe Tabelle) eingesetzt. Der Auftrag erfolgte wie im Beispiel 1, nur muß die Einbrenntemperatur erniedrigt werden, da die Keramik nur bis 1580°C eingesetzt werden kann. Der Brennzyklus nach dem Trocknen der Schichten, wie in Beispiel 1 verlief folgendermaßen: Aufheizen auf 1300°C mit 10°C/min, dann Reduzierung der Aufheizrate bis 1450°C auf 2°C/min. Um die Pt-Schicht bei dieser Temperatur dicht zu bekommen, wurde allerdings eine Sinterdauer von 24 h benötigt.

In der Tabelle werden die Kennwerte der verwendeten Pulver und die Eigenschaften der damit hergestellten Platinschichten aufgeführt.



Tabelle:

Kennwerte	Pulversorte									
	A			B			C		D	
bzw.	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	D1	D2
Ergebnisse										
Herstellung	Ch	Ch+SK5	Ch+SK50	Ch	Ch+SK50	Ch+A16	IGV	IGV+A50	IGV	IGV+A50
Teilchengröße (µm)	D <sub>50</sub> :1,6	2,9øx0,1	5øx0,1	D <sub>50</sub> :4	13øx0,25	14,5øx0,2	D <sub>50</sub> :10	58øx0,2	D <sub>50</sub> :25	200øx0,25
spez.Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	0,18	0,37	0,97	0,07	0,39	0,47	0,02	0,47	0,012	0,37
Umformgrad φ	-	1,6	2,74	-	2,77	3,0	-	3,91	-	4,6
Sinterbeginn (°C)	650	650	620	950	920	900	1300	1300	>1450	1300
Enddichte (% γ <sub>th</sub> )	75	80	98	70	95	96	75	86	76	83
Schichthaftung	-	-	+	-	+	+	-	+	-	-
Schichtdicke (µm)	-	-	200	-	180	250	-	200	-	-

Dabei bedeutet:

Herstellung: Ch = chemische Fällung

IGV = Inertgasverdüsung

SK5 = 5 h Nachbehandlung in Schwingkugelmühle

SK50 = 50 h Nachbehandlung in Schwingkugelmühle

A16 = 16 h Nachbehandlung im Attritor

A50 = 50 h Nachbehandlung im Attritor

Teilchengröße :  $D_{50}$  mittlerer Kugeldurchmesser; beim Nachverformen werden die Teilchen abgeplattet, in diesem Fall wird der durch REM bestimmte mittlere Durchmesser und die Dicke  $S$  angegeben. 5

spez. Oberfläche: bestimmt nach BET

Umformgrad  $\phi$ :  $\ln D_{50}/S$  ( $\cong \ln S_0/S_1$ )

Sinterdaten: vorab bestimmt durch Dilatometrie von Pulverpreßlingen

Schichthaftung: Abschälversuch

Schichtdicke: Bestimmung durch metallographischen Schliff. 10

Alle Versuche, bei denen der Umformgrad  $\phi \geq 2,5$  lag, ergaben poröse Schichten, die außerdem noch schlechte Haftfestigkeiten (–) aufwiesen. Auch die Pulver D1 und D2 ergaben keine festhaftenden Schichten, da die Ausgangsteilchengröße  $D_{50}$  bei 25  $\mu\text{m}$  lag.

#### Patentansprüche 15

1. Verfahren zur Herstellung von mit Platin oder Platinlegierungen beschichteten oxidkeramischen Gegenständen, insbesondere zur Anwendung in Glasschmelzen, durch Einbrennen einer Paste, die Platinteilchen und organische Bindemittel enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Platinpulver verwendet wird, das eine mittlere Ausgangsteilchengröße  $D_{50} \leq 10 \mu\text{m}$  aufweist und durch Kaltverformung mit einem Umformungsgrad  $\phi \geq 2,5$  in Plättchen umgewandelt wird, wobei  $\phi = \ln \text{Anfangsdicke } S_0 / \text{Enddicke } S_1$  definiert ist, und das Einbrennen in einer oxidierenden Atmosphäre mit einem kontinuierlichen Temperatur-Zeit-Programm erfolgt, bei dem die Aufheizgeschwindigkeit zwischen Trocknungstemperatur und dem Sinterbeginn des Pulvers 7 bis 15°C/min und die Aufheizgeschwindigkeit zwischen dem Sinterbeginn und der Sintertemperatur von 1400 bis 1600°C 1 bis 4°C/min beträgt. 20
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Umformungsgrad  $\phi$  größer als 2,7 bei einer Plättchendicke von  $\leq 0,2 \mu\text{m}$  beträgt. 25

30

35

40

45

50

55

60

65